

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011956088 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-372998/ 199832

XRPX Acc No: N98-292643

Fluid emission type cold cathode device for microvacuum apparatus - has multiple emitters arranged on substrate, which is made of thin carbon tubes containing spherical molecular structure

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Inventor: NAKAMOTO M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10149760	A	19980602	JP 97249096	A	19970912	199832 B
KR 98024794	A	19980706	KR 9747852	A	19970912	199927
US 6097138	A	20000801	US 97933039	A	19970918	200039
JP 3421549	B2	20030630	JP 97249096	A	19970912	200343

Priority Applications (No Type Date): JP 96246440 A 19960918; JP 96246436 A 19960918

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10149760	A		18	H01J-001/30	
KR 98024794	A			H01J-001/30	
US 6097138	A			H01J-001/30	
JP 3421549	B2	17		H01J-001/304	Previous Publ. patent JP 10149760

Abstract (Basic): JP 10149760 A

The device has several electron emitters (14) which are arranged on a support substrate (12) orderly. Each emitter is made of several thin carbon tubes (16), having spherical molecular arrangement. The carbon atoms in the carbon tubes are bonded in the form of specific carbonic ring structure.

ADVANTAGE - Offers uniform field emission characteristics. Facilitates operation at low drive voltage. Ensures high field emission efficiency and aspect ratio.

Dwg.1/17

Title Terms: FLUID; EMIT; TYPE; COLD; CATHODE; DEVICE; APPARATUS; MULTIPLE; EMITTER; ARRANGE; SUBSTRATE; MADE; THIN; CARBON; TUBE; CONTAIN; SPHERE; MOLECULAR; STRUCTURE

Derwent Class: V05

International Patent Class (Main): H01J-001/30; H01J-001/304

International Patent Class (Additional): H01J-009/02

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): V05-D01B3C; V05-D01C5; V05-D05C5; V05-L01A3;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149760

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F 1

H 0 1 J 1/30

H 0 1 J 1/30

F

9/02

9/02

A

B

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-249096

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(31) 優先権主張番号 特願平8-246436

(32) 優先日 平8(1996) 9月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-246440

(32) 優先日 平8(1996) 9月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中本 正幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

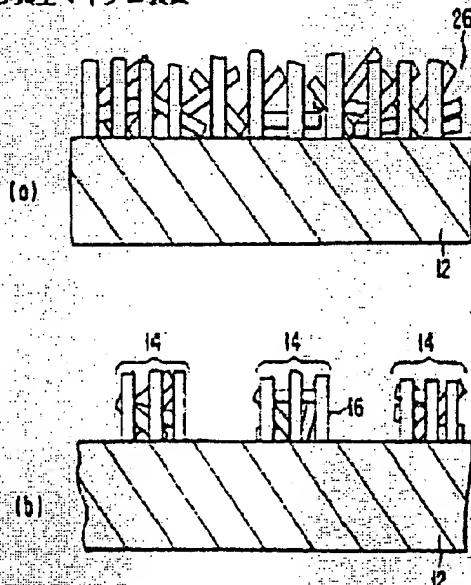
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 電界放出型冷陰極装置、その製造方法及び真空マイクロ装置

(5) 【要約】

【課題】 電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率も高い電界放出型冷陰極装置を提供する。

【解決手段】 電界放出型冷陰極装置は、支持基板12と、支持基板12上に配設された電子を放出するための複数のエミッタ14とを有する。エミッタ14の夫々は、基本的に炭素の6員環の連なりから構成される複数のカーボンチューブ16から形成される。全カーボンチューブ16の70%以上は30nm以下の直径を有する。エミッタ14を形成するカーボンチューブ16の底部直径に対する高さの比を表すアスペクト比は、3以上で1×10<sup>6</sup>以下で、望ましくは、3以上で1×10<sup>3</sup>以下に設定される。カーボンチューブ16における炭素の6員環の周期は0.426nmまたは0.738nmの倍数である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備し、前記エミッタがフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする電界放出型部材装置。

【請求項2】前記エミッタが複数のフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする請求項1に記載の電界放出型部材装置。

【請求項3】前記支持部材上に配設されたカソード蒸着層を具備し、前記エミッタが前記カソード蒸着層上に配設されることを特徴とする請求項1または2に記載の電界放出型部材装置。

【請求項4】前記カソード蒸着層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Cuからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項3に記載の電界放出型部材装置。

【請求項5】前記エミッタが、前記支持部材に支持された導電性凸部を具備し、前記フラーレンまたはカーボンナノチューブが前記導電性凸部の先端部に支持されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項6】前記フラーレンまたはカーボンナノチューブが部分的に前記導電性凸部に埋設されることを特徴とする請求項5に記載の電界放出型部材装置。

【請求項7】前記導電性凸部がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB<sub>6</sub>、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項5または6に記載の電界放出型部材装置。

【請求項8】前記エミッタに対して間隔を置いて対向するゲート電極を具備することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項9】前記支持部材が合成樹脂から基本的に形成されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項10】前記カーボンナノチューブが、周期が0.426nmまたは0.738nmの倍数の炭素の6員環の連なりから基本的に構成されることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項11】前記カーボンナノチューブの直径が30nm以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項12】前記カーボンナノチューブの端部が炭素の5員環、6員環、7員環を含むグラファイトシートにより閉じられていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項13】前記エミッタを形成する前記カーボンナノチューブの底面直径に対する高さの比を表すアスペクト比が、3以上で1×10<sup>6</sup>以下であることを特徴とする

請求項1乃至12のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項14】前記アスペクト比が、3以上で1×10<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項13に記載の電界放出型部材装置。

【請求項15】前記カーボンナノチューブ内に配設された、電子を放出することのできる導電性充填層を具備することを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の電界放出型部材装置。

【請求項16】前記充填層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB<sub>6</sub>、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項15に記載の電界放出型部材装置。

【請求項17】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、前記エミッタがフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することと、前記支持部材と協働して前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する包囲部材と、前記エミッタに対して間隔を置いて配設された引出し電極と、前記エミッタと前記引出し電極との電位差により前記エミッタから電子が放出されることと、を具備することを特徴とする真空マイクロ装置。

【請求項18】前記引出し電極が前記支持部材に支持されたゲート電極からなることを特徴とする請求項17に記載の真空マイクロ装置。

【請求項19】前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上にアノード電極が配設されることを特徴とする請求項18に記載の真空マイクロ装置。

【請求項20】前記引出し電極が前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたアノード電極からなることを特徴とする請求項17に記載の真空マイクロ装置。

【請求項21】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型部材装置の製造方法において、収集部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気を設定する工程と、

前記真空処理室内で炭素を昇華させる工程と、前記収集部材上に前記炭素を析出させることによりカーボンナノチューブを形成する工程と、前記カーボンナノチューブを前記収集部材から前記支持部材上に移し、前記カーボンナノチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする電界放出型部材装置の製造方法。

【請求項22】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型部材装置の製造方法において、

前記支持部材を真空処理室内に配置する工程と、  
前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気と設定する工程と、  
前記真空処理室内で炭素を昇華させる工程と、  
前記支持部材上に前記炭素をカーボンナノチューブとして析出させることにより、前記カーボンナノチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。  
【請求項23】前記炭素の昇華が、抵抗加熱、電子ビーム、アーク放電、レーザ光照射からなる群から選択された手段により行われることを特徴とする請求項21または22に記載の製造方法。  
【請求項24】電子を放出することのできる導電性充填層を前記カーボンナノチューブ内に形成する工程を具備することを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の製造方法。  
【請求項25】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、  
モールド部材に底部の尖った凹部を形成する工程と、  
前記凹部内にフラーレンまたはカーボンナノチューブを配置する工程と、  
前記凹部内に導電性材料を充填して導電性凸部を形成する工程と、  
前記導電性凸部を挟むように前記モールド部材に前記支持部材を接合する工程と、  
前記モールド部材を除去することにより、前記支持部材上で前記導電性凸部及び前記フラーレンまたはカーボンナノチューブを具備する前記エミッタを露出させる工程と、を具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。  
【請求項26】前記凹部内に前記導電性材料を充填する前に、前記凹部の内面を絶縁層で被覆する工程を具備することを特徴とする請求項25に記載の製造方法。  
【請求項27】前記エミッタに対向し且つ前記支持部材上に絶縁層を介して支持されるように、ゲート電極を配設する工程を具備することを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界放出型冷陰極装置、その製造方法、並びに同冷陰極装置を用いた真空マイクロ装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体加工技術を利用した電界放出型冷陰極装置の開発が近年活発に行なわれている。その代表的な例としては、スピント(C. A. Spindt)らが、Journal of Applied Physics, Vol. 47, 5248 (1976)に記載したものが知られている。この電界放出型冷陰極装置は、

Si単結晶基板上にSiO<sub>2</sub>層とゲート電極層を形成した後、直径約1.5μm程度の穴を更に形成し、この穴の中に、電界放出を行なう円錐上のエミッタを蒸着法により作製したものである。この具体的な製造方法を図17(a)～(c)を参照して説明する。

【0003】まず、Si単結晶基板1上に絶縁層としてSiO<sub>2</sub>層2をCVD等の堆積法により形成する。次に、その上にゲート電極層となるMo層3及び保護層として使用されるAl層4をスパッタリング法等で形成する。次に、エッチングにより直径約1.5μm程度の穴5を層2、3、4に形成する(図17(a))。

【0004】次に、この穴5の中に、電界放出を行なうための円錐形状のエミッタ7を蒸着法により作製する(図17(b))。このエミッタ7の形成は、エミッタの材料となる金属、例えばMoを、回転した状態の基板1に対して垂直方向から真空蒸着することにより行う。この際、穴5の開口に相当するピンホール径は、Al層4上にMo層6が堆積するにつれて減少し、最終的には0となる。このため、ピンホールを通して堆積する穴5内のエミッタ7も、その径がしだいに減少し、円錐形状となる。Al層4上に堆積した余分のMo層6は後に除去する(図17(c))。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の製造方法及びその方法により作製された電界放出型冷陰極装置においては以下に述べるような問題点がある。

【0006】まず、回転蒸着法により、穴5の開口に相当するピンホールの直径が少しずつ小さくなることを利用してエミッタを形成しているため、エミッタ高さ、先端部の形状などがばらつき、電界放出の均一性が悪くなる。また、形状の再現性や歩留まりが悪い。特性の揃った多数の電界放出型冷陰極装置を同一基板上に作製しようとする場合には、生産コストが非常に高くなる。

【0007】また、電界放出効率を向上させるのに必要なエミッタ先端部の鋭さが欠けるため、駆動電圧が高くなり、電界放出効率の低下、消費電力の増大等の問題が生じる。高い駆動電圧を用いた場合、この電圧によりイオン化した残留ガスの影響をうけてエミッタ先端部の形状が変化しやすく、信頼性や寿命等の点でも問題が生じる。

【0008】また、SiO<sub>2</sub>絶縁層をCVD法により厚く形成しているため、電界放出の効率を大きく左右するゲートエミッタ間の距離が正確に制御できず、電界放出の均一性が良好でなく、ばらつきが発生する。また、ゲートエミッタ間距離が小さい方がより低電圧で素子を駆動させることができるが、制御よくゲートとエミッタとを近接させることが困難である。

【0009】また、製造方法の性質上、エミッタ基底部長さに対するエミッタ高さの割合、即ち、アスペクト比を2以上にすることが困難である。エミッタのアスペク

ト比は、高い方がエミッタ先端部に電界が集中するため、駆動電圧の低下、消費電力の低下等に大幅な効果がある。エミッタのアスペクト比を高くできない一つの理由は、上述の如く、エミッタ高さをコントロールする際、開口部の次第高さが増えていくことを利用していることにある。また、別の理由は、エミッタ基底部長さがステッパ露光などにも用いられるマスク径とほぼ同じ長さになるため、ステッパ露光限界より小さな基底部長さを作製することができないことにある。このステッパ露光限界はまた、エミッタ基底部長さに制限を加えるため、エミッタを高集積化する上で別の問題を引起している。

【0010】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたもので、電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率も高い電界放出型部針装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】本発明はまた、高集積化が容易で、生産性に富み、且つ同一形状の鋭いエミッタを多数形成可能な電界放出型部針装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】本発明はまた、上述のような優れた特性を有する電界放出型部針装置を用いた真空マイクロ装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の視点は、電界放出型部針装置において、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備し、前記エミッタがフラレーンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする。

【0014】本発明の第2の視点は、第1の視点の電界放出型部針装置において、前記エミッタが複数のフラレーンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする。

【0015】本発明の第3の視点は、第1または第2の視点の電界放出型部針装置において、前記支持部材上に配設されたカソード配線層を具備し、前記エミッタが前記カソード配線層上に配設されることを特徴とする。

【0016】本発明の第4の視点は、第3の視点の電界放出型部針装置において、前記カソード配線層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Cuからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0017】本発明の第5の視点は、第1乃至第4のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記エミッタが、前記支持部材に支持された導電性凸部を具備し、前記フラレーンまたはカーボンナノチューブが前記導電性凸部の先端部に支持されることを特徴とする。

【0018】本発明の第6の視点は、第5の視点の電界放出型部針装置において、前記フラレーンまたはカーボンナノチューブが部分的に前記導電性凸部に埋設されることを特徴とする。

【0019】本発明の第7の視点は、第5または第6の視点の電界放出型部針装置において、前記導電性凸部がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB6、AlN、Ga<sub>2</sub>N、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0020】本発明の第8の視点は、第1乃至第7のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記エミッタに対して間隔を置いて対向するゲート電極を具備することを特徴とする。

【0021】本発明の第9の視点は、第1乃至第8のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記支持部材が合成樹脂から基本的に形成されることを特徴とする。

【0022】本発明の第10の視点は、第1乃至第9のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記カーボンナノチューブが、周期が0.426nmまたは0.738nmの倍数の炭素の6員環の連なりから基本的に構成されることを特徴とする。

【0023】本発明の第11の視点は、第1乃至第10のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記カーボンナノチューブの直径が30nm以下であることを特徴とする。

【0024】本発明の第12の視点は、第1乃至第11のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記カーボンナノチューブの端部に炭素の5員環、6員環、7員環を含むグラファイトシートにより閉じられていることを特徴とする。

【0025】本発明の第13の視点は、第1乃至第12のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記エミッタを形成する前記カーボンナノチューブの底部直径に対する高さの比を表すアスペクト比が、3以上で1×1.06以下であることを特徴とする。

【0026】本発明の第14の視点は、第13の視点の電界放出型部針装置において、前記アスペクト比が、3以上で1×1.03以下であることを特徴とする。

【0027】本発明の第15の視点は、第1乃至第14のいずれかの視点の電界放出型部針装置において、前記カーボンナノチューブ内に配設された、電子を放出することのできる導電性充填層を具備することを特徴とする。

【0028】本発明の第16の視点は、第15の視点の電界放出型部針装置において、前記充填層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB6、AlN、Ga<sub>2</sub>N、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0029】本発明の第17の視点は、真空マイクロ装置において、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、前記エミッタがフラレーンまたはカーボンナノチューブを具備することと、

前記支持部材と協働して前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する包囲部材と、前記エミッタに対して間隔を置いて配設された引出し電極と、前記エミッタと前記引出し電極との電位差により前記エミッタから電子が放出されることが、を具備することを特徴とする。

【0030】本発明の第18の視点は、第17の視点の真空マイクロ装置において、前記引出し電極が前記支持部材に支持されたゲート電極からなることを特徴とする。

【0031】本発明の第19の視点は、第18の視点の真空マイクロ装置において、前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上にアノード電極が配設されることを特徴とする。

【0032】本発明の第20の視点は、第17の視点の真空マイクロ装置において、前記引出し電極が前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたアノード電極からなることを特徴とする。

【0033】本発明の第21の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型部材装置の製造方法において、収集部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気を設定する工程と、前記真空処理室内で炭素を昇華させる工程と、前記収集部材上に前記炭素を析出させることによりカーボンナノチューブを形成する工程と、前記カーボンナノチューブを前記収集部材から前記支持部材上に移し、前記カーボンナノチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0034】本発明の第22の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型部材装置の製造方法において、前記支持部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気を設定する工程と、前記真空処理室内で炭素を昇華させる工程と、前記支持部材上に前記炭素をカーボンナノチューブとして析出させることにより、前記カーボンナノチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0035】本発明の第23の視点は、第21または第22の視点の製造方法において、前記炭素の昇華が、抵抗加熱、電子ビーム、アーク放電、レーザー光照射からなる群から選択された手段により行われることを特徴とする。

【0036】本発明の第24の視点は、第21乃至第23のいずれかの視点の製造方法において、電子を放出することのできる導電性充填層を前記カーボンナノチューブ内に形成する工程を具備することを特徴とする。

【0037】本発明の第25の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備する電界放出型部材装置の製造方法にお

いて、モールド部材に底部の尖った凹部を形成する工程と、前記凹部内にフラーレンまたはカーボンナノチューブを配置する工程と、前記凹部内に導電性材料を充填して導電性凸部を形成する工程と、前記導電性凸部を挟むように前記モールド部材に前記支持部材を接合する工程と、前記モールド部材を除去することにより、前記支持部材上で前記導電性凸部及び前記フラーレンまたはカーボンナノチューブを具備する前記エミッタを露出させる工程と、を具備することを特徴とする。

【0038】本発明の第26の視点は、第25の視点の製造方法において、前記凹部内に前記導電性材料を充填する前に、前記凹部の内面を絶縁層で被覆する工程を具備することを特徴とする。

【0039】本発明の第27の視点は、第21乃至第26のいずれかの視点の製造方法において、前記エミッタに対向し且つ前記支持部材上に絶縁層を介して支持されるように、ゲート電極を配設する工程を具備することを特徴とする。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に図示の実施の形態を参照して本発明を詳述する。なお、以下の実施の形態において、対応する部材には同じ符号を付し、重複する説明は必要に応じてのみ行なう。

【0041】図1(a)、(b)は本発明の実施の形態に係る電界放出型部材装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0042】図1(b)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部材装置は、支持基板12と、支持基板12上に配設された電子を放出するためのエミッタ14とを有する。エミッタ14は、電界放出型部材装置の用途に応じて、複数若しくは単数が支持基板12上に配設される。

【0043】支持基板12は、これ自体がカソード配線層を兼ねる場合は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu、カーボンや、不純物をドープしたSi等の半導体等の導電性材料から基本的に形成される。また、カソード配線層を別途設ける場合は、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁性材料や、Si等の半導体材料から基本的に形成される。

【0044】エミッタ14の夫々は、基本的に炭素の6員環の連なりから構成される複数のカーボンナノチューブ16から形成される。通常、カーボンナノチューブ16は、図1(a)、(b)示の如く、倒木が重なり合うような状態で支持基板12上に存在する。しかし、以下の図では、図を簡易にするため、カーボンナノチューブ16が概ね垂直に立ち上がった状態で示す。各エミッタ14が1つのカーボンナノチューブ16からなるようにすることもできる。全カーボンナノチューブ16の70%以上は30nm以下の直径を有する。エミッタ14を形成するカーボンナノチューブ16の底部直径に対する



高さの比を表すアスペクト比は、3以上且つ $1 \times 10^6$ 以下で、望ましくは、3以上且つ $1 \times 10^3$ 以下に設定される。

【0045】カーボンナノチューブ16は、図2(a)図示のような基本的に炭素の6員環の連なりから構成される分子構造のグラファイトシート18を、図2(b)図示のように円筒状に巻いた形に形成される。グラファイトシート18は、6員環の周期B方向(周期が $0.426\text{nm}$ )に巻くと金属性を示す。グラファイトシート18はまた、6員環の周期A方向(周期が $0.246\text{nm}$ )でも、 $(3, 0)$ 、 $(6, 0)$ 、 $(9, 0)$ 等、 $3 \times (1, 0)$ の格子点を結ぶように巻くと禁制帯幅の狭い半導体性を示す。従って、カーボンナノチューブ16における炭素の6員環の周期は、周期B方向の $0.426\text{nm}$ または周期A方向 $0.246\text{nm} \times 3 = 0.738\text{nm}$ の倍数となる。

【0046】なお、カーボンナノチューブ16の端部は、図2(b)図示のように閉鎖される場合と、閉鎖されずに円筒形のまま開放される場合とがある。カーボンナノチューブ16の端部を開鎖するグラファイトシート22には、炭素の6員環の連なりの中に炭素の5員環及び/または7員環が介在した構造となる。例えば、図2(b)図示の例では、部位24に炭素の5員環が介在している。これは、炭素の6員環だけでは、端部の閉鎖形状を形成することができないためである。

【0047】次に、この実施の形態に係る電界放出型陰極装置の製造方法の2つの例について説明する。

【0048】製造方法の第1例においては、まず、直径 $6.5\text{nm} \sim 20\text{nm}$ のグラファイト電極を一对準備し、これらをアノード電極(炭素源)及びカソード電極(収集部材)として、真空処理室内に配設する。次に、真空処理室内を排気すると共に、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性ガスを真空処理室内に導入し、真空処理室内を $20\text{Torr} \sim 500\text{Torr}$ 、望ましくは約 $500\text{Torr}$ の不活性ガス雰囲気と設定する。

【0049】次に、直流電圧 $10\text{V} \sim 20\text{V}$ をアノード電極とカソード電極との間に印加し、電流約 $100\text{A}$ となるようにアーク放電を発生させる。この様にして、アノード電極の炭素を昇華させる一方、カソード電極上に炭素を析出させてカーボンナノチューブを形成する。この際、炭素の析出条件を、カーボンナノチューブが基本的に炭素の6員環の連なりから構成され、6員環の周期が $0.426\text{nm}$ または $0.738\text{nm}$ の倍数となるように調整する。

【0050】この様に、ガス圧がアーク放電を生じるための電圧を調整することにより、カーボンナノチューブは直径 $30\text{nm}$ 以下とすることができる。また、プロセス条件等により、形成されるカーボンナノチューブの形状もばらつくが、直径 $30\text{nm}$ 以下のものが全体の70%以上を占めていれば、特性上特に問題は生じなかつた。

た。

【0051】次に、カソード電極をエタノール中に浸漬し、超音波を印加することにより、カソード電極からカーボンナノチューブを分離し、エタノール中に分散させる。次に、セラミックフィルタ或いはろ紙によりエタノールからカーボンナノチューブを取出し、乾燥させる。なお、カーボンナノチューブを分離後、使用条件に適合するように精製及び分級処理してもよい。

【0052】次に、カーボンナノチューブを塗布、圧着、埋込み等の方法で合成樹脂製の支持基板12上に供給し、カーボンナノチューブ層26を形成する(図1(a))。ここで、支持基板の材料としては、ポリメタクリレート、テフロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることができる。

【0053】次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナノチューブ層26をリソグラフィ技術でパターンニングする。この様にして、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図1(b))。

【0054】なお、上述の製造方法の第1例において、一对のグラファイト電極間に印加する電力は直流ではなく交流とすることもできる。更に、カーボンナノチューブをカソード電極(収集部材)から分離させず、カソード電極(収集部材)と共に電界放出型陰極装置に用いることもできる。

【0055】製造方法の第2例においては、まず、直径 $6.5\text{nm} \sim 20\text{nm}$ のグラファイト棒を真空処理室内に配設する。また、支持基板12を直接真空処理室内に配置する。次に、真空処理室内を排気すると共に、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性ガスを真空処理室内に導入し、真空処理室内を $20\text{Torr} \sim 500\text{Torr}$ 、望ましくは約 $500\text{Torr}$ の不活性ガス雰囲気と設定する。

【0056】次に、グラファイト棒に通電し、抵抗自己加熱によりグラファイト棒を加熱する。この様にして、グラファイト棒の炭素を昇華させる一方、支持基板12上に炭素を析出させてカーボンナノチューブ層26を形成する(図1(a))。この際、炭素の析出条件を、カーボンナノチューブが基本的に炭素の6員環の連なりから構成され、6員環の周期が $0.426\text{nm}$ または $0.738\text{nm}$ の倍数となるように調整する。

【0057】この様に、ガス圧がアーク放電を生じるための電圧を調整することにより、カーボンナノチューブは直径 $30\text{nm}$ 以下とすることができる。また、プロセス条件等により、形成されるカーボンナノチューブの形状もばらつくが、直径 $30\text{nm}$ 以下のものが全体の70%以上を占めていれば、特性上特に問題は生じなかつた。

【0058】次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナノチューブ層26を

リソグラフィ技術でパターンニングする。この様にして、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図1(b))。

【0059】なお、真空処理室内で炭素を昇華させる手段としては、上述の製造方法の第1及び第2例で示したアーク放電、抵抗加熱の他、電子ビーム、レーザー光照射等を用いることができる。

【0060】図3(a)、(b)は本発明の別の実施の形態に係る電界放出型部針装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0061】図3(b)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部針装置は、エミッタ14に電子を供給するためのカソード蒸着層28が支持基板12上に配設されている点で、図1(b)図示の電界放出型部針装置と異なる。カソード蒸着層28は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu等の導電性材料から基本的に形成される。また、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁性材料や、Si等の半導体材料から基本的に形成される。

【0062】図3(b)図示の電界放出型部針装置は、図1(b)図示の電界放出型部針装置と概ね同じ方法で製造することができる。但し、図1を参照して説明した製造方法の第1及び第2例に対して、次のような変更を加える。

【0063】先ず、アノード電極(炭素源)及びカソード電極(収集部材)を用いる第1例においては、カソード電極(収集部材)から分離されたカーボンナノチューブを支持基板12上に供給する前に、支持基板12上にパターンニングされたカソード蒸着層28を形成する。そして、カーボンナノチューブを前述の如く支持基板12上に供給し、支持基板12及びカソード蒸着層28上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図3(a))。

次に、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナノチューブ層26をリソグラフィ技術でパターンニングし、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード蒸着層28上に形成する(図3(b))。

【0064】また、カーボンナノチューブを直接支持基板12上に析出させる第2例においては、支持基板12を真空処理室内に入れる前に、支持基板12上にパターンニングされたカソード蒸着層28を形成する。そして、カソード蒸着層28の付いた支持基板12を真空処理室内に配置し、前述の如く操作を行い、支持基板12及びカソード蒸着層28上に炭素を析出させ、カーボンナノチューブ層26を形成する(図3(a))。次に、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナノチューブ層26をリソグラフィ技術でパターンニングし、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード蒸着層28上に形成する(図3(b))。

【0065】図4(a)～(c)は本発明の更に別の実

施の形態に係る電界放出型部針装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0066】図4(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部針装置は、カーボンナノチューブ16内に、電子を放出することのできる導電性充填層32が配設されている点で、図1(b)図示の電界放出型部針装置と異なる。充填層32はMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB6、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンド等の導電性材料から基本的に形成される。

【0067】図4(c)図示の電界放出型部針装置は、図1(b)図示の電界放出型部針装置と概ね同じ方法で製造することができるが、次のような変更を加える。

【0068】先ず、前述の如く、支持基板12上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図4(a))。次に、昇華した導電性材料を上方から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、支持基板12上の全面に導電性材料層34を形成する。この際、カーボンナノチューブの主に先端部にまで充填層32が形成されるようにする(図4(b))。ここで、理論上は、チューブに吸込まれた導電性材料は、エネルギー的に最も安定なチューブの中心に形成されやすい。しかし、例えば、気体がチューブ内に存在する等の種々の条件により、チューブの途中で導電性材料の吸込みが止まってしまう場合もある。

【0069】次に、エミッタ14のレイアウトに従ってリソグラフィ技術でパターンニングを行い、支持基板12と直接接触する導電性材料層34の部分を除去すると共に、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図4(c))。なお、カーボンナノチューブ16は導電性材料層34により支持基板12上にしっかりと固定されるため、図1(b)図示の構造に比べて取扱いが容易で且信頼性の高い構造を提供することができる。

【0070】図5(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部針装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0071】図5(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部針装置は、カーボンナノチューブ16内に、電子を放出することのできる導電性充填層32が配設されている点で、図3(b)図示の電界放出型部針装置と異なる。充填層32は図4(a)～(c)を参照して述べた材料から基本的に形成される。なお、充填層32はカソード蒸着層28と基本的に同じ材料から形成することもできる。

【0072】図5(c)図示の電界放出型部針装置は、図3(b)図示の電界放出型部針装置と概ね同じ方法で製造することができるが、次のような変更を加える。



【0073】先ず、前述の如く、支持基板12及びカソード配線層28上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図5(a))。次に、昇華した導電性材料を上方から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、支持基板12上の全面に導電性材料層34を形成する。この際、カーボンナノチューブの主に先端部内に充填層32が形成される(図5(b))。次に、エミッタ14のレイアウトに従って、リソグラフィ技術でパターニングを行い、支持基板12と直接接触する導電性材料層34の部分を除去すると共に、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配線層28上に形成する(図5(c))。

【0074】なお、図4(a)~(c)及び図5(a)~(c)図示の実施の形態において、支持基板12の表面と充填層32の導電性材料との剥離性が良好となるように、予め材料選択或いは支持基板12の表面を処理しておくことができる。また、充填層32を、カーボンナノチューブを支持基板12上に供給する前の調整時に形成してもよい。この場合、例えば、収集部材に付いた状態のカーボンナノチューブに対して、昇華した導電性材料を上方から堆積させるか、或いは、収集部材に付いた状態或いは分離された状態のカーボンナノチューブを溶融した導電性材料中に浸漬させることにより、充填層32をカーボンナノチューブ内に形成することができる。

【0075】カソード配線層28及び充填層32を有する図5(c)図示の構造は、図6(a)~(d)に示すような製造方法によっても形成することができる。図6(a)~(d)図示の製造方法は、アノード電極(炭素源)及びカソード電極(収集部材)を用いる製造方法の第1例を応用したもので、次のように変更する。

【0076】先ず、前述の如く、カソード電極(収集部材)42上に炭素を析出させてカーボンナノチューブ層26を形成する(図6(a))。次に、カソード電極(収集部材)42に付いた状態のまま、カーボンナノチューブ層26を、溶融状態の合成樹脂層44に押付ける(図6(b))。ここで、合成樹脂層44の材料としては、ポリメチルメタクリレート、テフロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることができる。

【0077】合成樹脂層44を乾燥して支持基板12とした後、カーボンナノチューブ層26からカソード電極(収集部材)42を取外す。即ち、カーボンナノチューブ層26をカソード電極(収集部材)42から支持基板12上に転写する。

【0078】次に、昇華した導電性材料を上方から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、カソード配線層となる導電性材料層46を支持基板12上に形成する。この際、カーボンナノチュ

ーブの主に先端部内にまで充填層32が形成される(図6(c))。次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナノチューブ層26及び導電性材料層46をリソグラフィ技術でパターニングする。この様にして、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配線層28上に形成する(図6(d))。

【0079】上述の如く、図6(a)~(d)図示の製造方法によれば、充填層32とカソード配線層28とは同じ材料から形成されることとなる。

【0080】図7(a)、(b)は、夫々、本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部装置を示す概略断面図である。これらの実施の形態は、カーボンナノチューブに代え、フラーレン17を用いてエミッタ14を形成したことを特徴とする。図7(a)、(b)は、夫々図1(b)及び図3(b)図示の構造と対応する。

【0081】フラーレンはカーボンナノチューブと同じく炭素の同素体で、基本的には同質のものである。特異形状の極長のフラーレンがカーボンナノチューブとなる。フラーレンの基本型は、図2(c)図示の如く、炭素の6員環と5員環とで構成されたC<sub>60</sub>であり、その直径は約0.7nmである。C<sub>60</sub>は、正20面体の12個の5角錐になっている頂点を全て切落とすことによってできる切頭20面体(結果的に32面体)の頂点の全てにsp<sup>2</sup>軌道混成の炭素原子を置いた構造を有する。

【0082】C<sub>60</sub>以外に、炭素数が60より多い高次フラーレン、例えばC<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>96</sub>、…、C<sub>240</sub>、C<sub>500</sub>、C<sub>900</sub>等が実質的に無限に存在する。但し、高次フラーレンは、オイラーの公式、 $F+V=E+2$ (F:多角形の数、V:頂点の数、E:多角形の辺の数)、及び $p=s+12$ (p:5員環の数、s:7員環の数)を満たし、且つ炭素原子として化学的に安定であることを条件として存在する。

【0083】また、フラーレンの内部は中空であるため、高次フラーレンの中に低次フラーレンが玉ねぎのよう何層もつまったオニオン型のフラーレンが存在し、これらはスーパーフラーレンと呼ばれる。スーパーフラーレンにおける各層間の距離は0.341nmとなる。例えば、C<sub>500</sub>の中にC<sub>240</sub>が入り、更にその中にC<sub>60</sub>が入ったフラーレンはC<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>500</sub>で表される。ここで記号「@」は、その前に記載された分子或いは原子が取込まれた内包フラーレンであることを示す。

【0084】また、フラーレンは、その中空の内部に金属を取込むことができる。このような金属内包フラーレンの例は、La@C<sub>60</sub>、La@C<sub>76</sub>、La@C<sub>84</sub>、La@C<sub>90</sub>、Y<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>、Sc<sub>3</sub>@C<sub>82</sub>等である。更に、フラーレンの骨格部分にN、B、Si等の炭素以外の元素を組み込んだベテロフラーレンも研究されている。

【0085】フラーレンは、グラファイトに対してレーザー照射、アーク放電、抵抗加熱等を施すことにより、

炭素を気化させ、気化炭素をヘリウムガス中を通しながら、冷却、反応及び凝集させ、これを収集部材で収集することにより調製することができる。

【0086】図7(a)、(b)図示の電界放出型部材装置は、夫々図1(a)、(b)及び図3(a)、(b)を参照して述べた製造方法を応用して製造することができる。

【0087】即ち、前述の製造方法の第1例を応用する場合は、まず、フラーレン17を予め別途調製及び収集し、これを塗布、圧着、埋め込み等の方法で支持基板12上或いは支持基板12及びカソード蒸着層28上に供給し、フラーレン層を形成する。また、前述の製造方法の第2例を応用する場合は、まず、支持基板12或いはカソード蒸着層28の付いた支持基板12を収集部材として使用し、この上にフラーレン層を形成する。次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、フラーレン層をリソグラフィ技術でパターニングする。これにより、複数のフラーレン17からなるエミッタ14を支持基板14或いはカソード蒸着層28上に形成することができる。

【0088】また、図4(a)～(c)及び図5(a)～(c)図示の如く、導電性材料層34を用いると、フラーレン17を支持基板14或いはカソード蒸着層28上にしっかりと固定することができる。また、図6(a)～(d)図示の製造方法を応用すれば、フラーレン17を収集部材から支持基板14上に転写することができる。

【0089】図8(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部材装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0090】図8(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部材装置は、図3(b)図示の構造に加えて、支持基板12上に、絶縁膜52を介して配設された、W等の導電性材料からなる引出し電極即ちゲート電極54を有する。ゲート電極54は、カーボンナノチューブ16からなるエミッタ14に対して間隔をおいて対向する。

【0091】図8(c)図示の電界放出型部材装置は次のような方法により製造することができる。

【0092】まず、支持基板12上にパターニングされたカソード蒸着層28を形成する。前述の如く、カソード蒸着層28は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu等の導電性材料から基本的に形成される。また、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁性材料や、Si等の半導体材料から基本的に形成される。

【0093】次に、支持基板12及びカソード蒸着層28上にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等からなる絶縁層52を形成し、更にその上にW等の導電性材料からなるゲート電極56を形成する(図8(a))。絶縁層52は、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、或いはCVD法により

形成することができる。

【0094】次に、リソグラフィ技術で絶縁層52及びゲート電極56をパターニングし、ゲート電極54及びゲート蒸着層を形成する。この際、ゲート電極54で囲まれた凹部58内にカソード蒸着層28が露出した状態とする(図8(b))。

【0095】次に、被処理体の主面上全体に、即ち凹部58内だけでなく凹部58外にもカーボンナノチューブ層を形成する。カーボンナノチューブ層は、予め調製したカーボンナノチューブを塗布、印刷等により被処理体上に付与することもできるし、被処理体を真空処理室内に配置し、その上にカーボンナノチューブを直接析出させることもできる。次に、リソグラフィ技術でカーボンナノチューブ層をパターニングし、カソード蒸着層28上のみカーボンナノチューブ16を残してエミッタ14を形成する(図8(c))。

【0096】なお、本実施の形態において、カーボンナノチューブに代え、フラーレン17を用いることができる。この場合、図8(d)図示の如く、エミッタ14がフラーレン17からなる点を除いて、その構造及び製造方法の概要は図8(a)～(c)を参照して説明したものと同様となる。

【0097】図9(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部材装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0098】図9(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型部材装置も、図8(c)図示の電界放出型部材装置と同様に、支持基板12上に、絶縁膜62を介して配設された、W等の導電性材料からなる引出し電極即ちゲート電極54を有する。しかし、本装置は、エミッタ14を形成するカーボンナノチューブ16が部分的に絶縁膜62に埋め込まれ、しっかりと固定されている点で、図8(c)図示のそれと相違する。

【0099】図9(c)図示の電界放出型部材装置は次のような方法により製造することができる。

【0100】まず、支持基板12上にパターニングされたカソード蒸着層28を形成する。次に、支持基板12及びカソード蒸着層28上にカーボンナノチューブ層を形成する。カーボンナノチューブ層は、予め調製したカーボンナノチューブを塗布、印刷等により被処理体上に付与することもできるし、被処理体を真空処理室内に配置し、その上にカーボンナノチューブを直接析出させることもできる。次に、リソグラフィ技術でカーボンナノチューブ層をパターニングし、カソード蒸着層28上のみカーボンナノチューブ16を残してエミッタ14を形成する(図9(a))。

【0101】次に、被処理体の主面上全体に、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等からなる絶縁層62を、エミッタ14の先端が露出する程度の厚さに形成する。絶縁層62は、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、或いはCVD法に

より形成することができる。絶縁層62の厚さは、成膜時に制御することもできるし、成膜後に僅かにエッチバックして調節することもできる。例えば絶縁層62がSiO<sub>2</sub>からなる場合、このエッチングにはバッファード弗酸を用いることができる。

【0102】次に、被処理体の主面上全体にレジスト層64を形成すると共に、ゲート電極54を形成する部分に対応して絶縁層62が露出するようにレジスト層64をパターニングする(図9(b))。次に、被処理体の主面上全体にW等の導電性材料からなるゲート電極層を形成する。次に、レジスト層64をゲート電極層の不要部分と共にリフトオフにより除去することにより、絶縁層62上に所定のパターンのゲート電極54及びゲート配線を残すことができる(図9(c))。

【0103】なお、図9(b)図示の工程において、絶縁層62をエミッタ14の高さよりも厚く形成し、エミッタ14に対応する部分に凹部66を形成してエミッタの先端を露出させることができる。これにより得られる構造は、図9(d)図示のようなものとなる。ゲート電極54はエミッタ14の先端よりも上に位置し、これは引出し電極として好ましい配置となる。

【0104】また、本実施の形態において、カーボンナノチューブに代え、フラーレン17を用いることができる。この場合、エミッタ14がフラーレン17からなる点を除いて、その構造及び製造方法の概要は図9(a)~(d)を参照して説明したものと同様となる。

【0105】図10(a)は本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図である。

【0106】図10(a)図示の表示装置は、図8(c)図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成される。図10(a)図示の如く、ゲート電極54を構成する複数のゲートラインが紙面に平行な方向に配列され、カソード配線層28を構成する複数のカソードラインが紙面に垂直な方向に配列される。各画素に対応して、複数のエミッタ14からなるエミッタ群がカソードライン上に配設される。

【0107】ガラス製の支持基板12と対向するようにガラス製の対向基板72が配設され、両基板12、72間に真空放電空間73が形成される。両基板12、72間の間隔は、周辺のフレーム及びスペーサ74により維持される。支持基板12と対向する対向基板72の面上には、透明な共通電極即ちアノード電極76と、蛍光体層78とが配設される。

【0108】この平板型画像表示装置においては、ゲートラインとカソードラインとを介して各画素におけるゲート電極54とエミッタ14との間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び点滅を選択することができる。即ち、画素の選択は、いわゆるマトリクス駆動により、例えば、ゲートラインを線順次に選択して所

定の電位を付与するのに同期して、カソードラインに選択信号である所定の電位を付与することにより行なうことができる。

【0109】ある1つのゲートラインとある1つのカソードラインとが選択され、夫々所定の電位が付与された時、そのゲートラインとカソードラインとの交点にあるエミッタ群のみが動作する。エミッタ群より放出された電子は、アノード電極76に印加された電圧により引かれ、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層78に達してこれを発光させる。

【0110】なお、図10(b)図示の如く、ゲート電極54を用いずに表示装置を構成することができる。図10(b)図示の表示装置は、図3(b)図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成される。

【0111】この平板型画像表示装置においては、ゲートラインに代え、対向基板72上の透明なアノード電極82を構成する複数のアノードラインが紙面に平行な方向に配列される。従って、アノードラインとカソードラインとを介して各画素におけるアノード電極82とエミッタ14との間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び点滅を選択することができる。ある1つのアノードラインとある1つのカソードラインとが選択され、夫々所定の電位が付与された時、そのアノードラインとカソードラインとの交点にあるエミッタ群のみが動作する。

【0112】なお、図10(a)、(b)図示の表示装置は、夫々図8(c)及び図3(b)図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成されるが、他の実施の形態、例えばフラーレン17からなるエミッタ14を有する電界放出型冷陰極装置を利用した場合でも、同様に表示装置を形成することができる。また、これらの電界放出型冷陰極装置を利用して、電力変換装置例えばパワースイッチング装置のような、表示装置以外の真空マイクロ装置を形成することもできる。

【0113】図11(a)、(b)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図とその先端部を示す拡大略図である。

【0114】この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、支持基板112と、カソード配線層114を介して支持基板112上に配設された電子を放出するためのエミッタ115とを有する。各エミッタ115は、導電性材料層116の一部からなる導電性凸部118と、導電性凸部118の先端端に部分的に埋設された複数のカーボンナノチューブ122とを有する。エミッタ115は、電界放出型冷陰極装置の用途に応じて、複数(図では1つのみを示す)若しくは単数が支持基板112上に配設される。

【0115】支持基板112はパイレックスガラス等の絶縁性材料からなる。カソード配線層114はITO層等の導電性材料から基本的に形成される。導電性材料層

116及び導電性凸部118は、Mo、Ta、W、Cr、Si、Ni、LaB<sub>6</sub>、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンド等の導電性材料から基本的に形成される。導電性材料層116を用いてカソード電線層を形成する場合は、カソード電線層114は省略され、支持基板112上に直接導電性材料層116が形成されることとなる。

【0116】カーボンナノチューブ122は、図2(a)、(b)を参照して説明したように、基本的に炭素の6員環の連なりチューブから構成される。カーボンナノチューブ122は長さが3nm~10μmで、それらの70%以上は30nm以下の直径を有する。カーボンナノチューブ122は導電性凸部118と電気的な接続がとれるように支持されていればよく、必ずしも部分的に埋設されている必要はない。なお、図示の例では導電性凸部118上にカーボンナノチューブ122が複数配設されているが、カーボンナノチューブ122は単数としてもよい。

【0117】カーボンナノチューブ122は通常内部が中空の円筒状に形成される。しかし、必要であれば、カーボンナノチューブ122内、特にチューブの先端部内には、図示の如く、導電性充填層124を配設することができる。充填層124は、Mo、Ta、W、Cr、Si、Ni、LaB<sub>6</sub>、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンド等の電子を放出することのできる導電性材料から基本的に形成される。充填層124は、導電性材料層116及び導電性凸部118と同一材料から形成することも別の材料から形成することもできる。

【0118】上記以外のカーボンナノチューブ122の構造上の特徴及び調製方法は、前述のカーボンナノチューブ16と同様である。

【0119】図13(a)~(f)は図11(a)図示の電界放出型隔壁装置の製造方法を工程順に示す図である。

【0120】まず、例えば単結晶からなる基板の片側表面に底部を尖らせた凹部を形成する。このような凹部を形成する方法として、次のようなSi単結晶基板の異方性エッチングを利用する方法を用いることができる。

【0121】まず、モールド基板となるp型で(100)結晶面方位のSi単結晶基板131上に厚さ0.1μmのSiO<sub>2</sub>熱酸化層132をドライ酸化法により形成する。次に、熱酸化層132上にレジストをスピコート法により塗布し、レジスト層133を形成する(図13(a))。

【0122】次に、ステップを用いて、マトリックス状に配置された複数の開口部134、例えば1μm角の正方形開口部、が得られるように露光、現像等の処理を施し、レジスト層133のパターニングを行う。そして、レジスト層133をマスクとして、NH<sub>4</sub>F・HF混合溶液により、SiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行なう(図

13(b))。

【0123】レジスト層133の除去後、30wt%のKOH水溶液を用いて異方性エッチングを行い、深さ0.71μmの凹部135をSi単結晶基板131上に形成する。次に、NH<sub>4</sub>F・HF混合溶液を用いて、SiO<sub>2</sub>酸化層を除去する。KOH水溶液によりエッチングされることにより、凹部135は(111)面からなる4斜面により規定される逆ピラミッドの形状となる。

【0124】なお、ここで、凹部135が形成されたSi単結晶基板131をウェット酸化法により熱酸化し、凹部135を含む全面にSiO<sub>2</sub>熱酸化線緑層を形成してもよい。SiO<sub>2</sub>熱酸化線緑層を形成することにより、凹部135を鑄型として形成される導電性凸部の先端部をより尖鋭にすることができる。

【0125】次に、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する(図13(c))。ここでは、例えば、前述の如く、アノード電極(炭素源)及びカソード電極(収束材料)を用いる方法により析出させたカーボンナノチューブを、エタノール中に浸漬して超音波を印加することにより、カソード電極から分離すると共にエタノール中に分散させる。次に、このエタノールの懸濁液を凹部135内へ流し込んだ後、乾燥させれば、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置することができる。凹部135の外にカーボンナノチューブが付着しても、通常差支えないが、支障のある場合には、パターニング後、有機溶剤で除去する。

【0126】凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する別の方法として、基板131の近傍にグラファイト電極を設け、凹部135の底部にカーボンナノチューブを析出させることも可能である。この場合、カーボンナノチューブは、凹部の上側よりも底部に析出しやすいので都合がよい。

【0127】なお、以下の図13(d)~(f)においては、図を分かりやすくするため、カーボンナノチューブ136の図示を省略してある。

【0128】次に、凹部135内を埋めるように、Si単結晶基板131上にW等の導電性材料からなる導電性材料層137を堆積する。導電性材料層137は、凹部135が埋められると共に、凹部135以外の部分も一様の厚さ、例えば2μmとなるように形成する。

【0129】この導電性材料層137の形成に際して、複数のカーボンナノチューブが配設された底部には導電性材料層137が完全に埋め込まれない。従って、基板131から分離した後、導電性凸部の先端にカーボンナノチューブが一部突出した状態が得られる。

【0130】更に、導電性材料層137上に、ITO層、Ta等の導電性材料層138を同じくスパッタリング法により、例えば厚さ1μmとなるように形成する(図13(d))。なお、この導電性材料層138は導電性材料層137の材質によっては省くことができ、そ

の場合には導電性材料層137がカソード電極層を兼ねることとなる。

【0131】一方、支持基板となる、背面に厚さ0.4  $\mu\text{m}$ のAl層142をコートしたパイレックスガラス基板(厚さ1mm)141を用意する。そして、図13(e)に示すように、ガラス基板141とSi単結晶基板131とを導電性材料層137、138を介するように接合する。この接合には、例えば、静電接着法を適用することができる。静電接着法は、部封装置の軽量化や薄型化に寄与する。

【0132】次に、ガラス基板141背面のAl層142を、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HF}$ の混酸溶液で除去する。また、エチレンジアミン・ピロカテコール・ピラジンから成る水溶液(エチレンジアミン:ピロカテコール:ピラジン:水=75cc:12g:3mg:10cc)でSi単結晶基板131をエッチング除去する。このようにして、図13(f)に示すように、カーボンナノチューブ136(図示せず)及び導電性凸部143を露出させる。

【0133】もし、カーボンナノチューブ136内に充填層124(図11(b)参照)を配設する場合は、導電性凸部143を露出させた後、昇華した導電性材料をカーボンナノチューブ136の上方から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させることにより形成することができる。代りに、カーボンナノチューブ136を凹部135内に配置する前の調製時に、昇華した導電性材料をカーボンナノチューブ136の上方から堆積させるか、カーボンナノチューブ136を溶融した導電性材料中に浸漬させることにより形成することもできる。

【0134】図13(a)~(f)図示の製造方法により製造された図11(a)図示の電界放出型部封装置においては、エミッタ115の導電性凸部118(図13では符号143で指示)は、凹部135を鑄型として形成されるため、その形状を引継いだピラミッド形状となる。導電性凸部118の先端部には、複数のカーボンナノチューブ122(図13(a)~(f)では符号136で指示)が、部分的に導電性凸部118に埋設された状態で支持される。

【0135】なお、カーボンナノチューブ122を導電性凸部118の先端部から大きく突出させたい場合は、凹部135内にカーボンナノチューブを配置後、凹部135の表面にSiO<sub>2</sub>層をスパッタリング法で堆積する。次に、導電層で裏打ちし、モールド基板除去後、SiO<sub>2</sub>層のみを $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 混合溶液により除去する。これにより、除去されたSiO<sub>2</sub>層の分だけ、導電性凸部118からのカーボンナノチューブ122の突出長さは大きくなる。

【0136】図12は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部封装置を示す概略断面図である。

【0137】図12図示の実施の形態が図11(a)図示の実施の形態と異なる点は、導電性材料層116上に、絶縁層126を介して、W等の導電性材料からなるゲート電極128が配設されることにある。ゲート電極128は、エミッタ115、即ち導電性凸部118及びカーボンナノチューブ122に対して間隔をおいて対向する。

【0138】図14(a)~(h)は図12図示の電界放出型部封装置の製造方法を工程順に示す図である。

【0139】まず、図13(a)、(b)、(c)を参照して述べたように、モールド基板となるp型で(100)結晶面方位のSi単結晶基板131に、(111)面からなる4斜面により規定される逆ピラミッドの形状の凹部135を形成する。次に、凹部135が形成されたSi単結晶基板131をウェット酸化法により熱酸化し、凹部135を含む全面にSiO<sub>2</sub>熱酸化絶縁層151を形成する。この時、絶縁層151は、基板131の(111)面、即ち、凹部135の側面において厚さ約30nm程度となるようにする。Si単結晶の(100)面における熱酸化層の厚さは(111)面における厚さと±10%以内で一致する。従って、(100)面での酸化絶縁層の厚さから(111)面での厚さを見積もることができる。

【0140】絶縁層151形成後、前述のような方法で、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する(図14(a))。なお、以下の図14(b)~(h)においては、図を分かりやすくするため、カーボンナノチューブ136の図示を省略してある。

【0141】次に、図13(d)の工程と同様に、凹部135内を埋めるように、Si単結晶基板131上にW等の導電性材料からなる導電性材料層137を堆積する。更に、導電性材料層137上に、ITO層等の導電性材料層138を同じくスパッタリング法により形成する(図14(b))。

【0142】次に、図13(e)の工程と同様に、背面に厚さ0.4  $\mu\text{m}$ のAl層142をコートしたパイレックスガラス基板(厚さ1mm)141を、導電性材料層137、138を介するようにSi単結晶基板131に接合する(図14(c))。

【0143】次に、図13(f)の工程と同様に、ガラス基板141背面のAl層142とSi単結晶基板131とをエッチング除去する。この様にして、ピラミッド形状の導電性凸部152を覆うSiO<sub>2</sub>熱酸化絶縁層151を露出させる。

【0144】次に、ゲート電極となるW等の導電性材料からなる導電性材料層153を、厚さ約0.5  $\mu\text{m}$ となるように、スパッタリング法により絶縁層151上に形成する。その後、フォトリソの層153をスピンコート法により約0.9  $\mu\text{m}$ 程度、即ち僅かにピラミッドの先端が隠れる程度の厚さに塗布する(図14



(e))。

【0145】更に、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、ピラミッド先端部が $0.7\mu\text{m}$ ほど現れるように、レジスト層154をエッチング除去する(図14(f))。その後、反応性イオンエッチングにより、ピラミッド先端部の導電性材料層153をエッチングし、開口部155を形成する(図14(g))。

【0146】レジスト層154を除去した後、 $\text{NH}_4\text{F}$ ・ $\text{HF}$ 混合溶液を用いて、絶縁層151を選択的に除去する。この様にして、図14(h)に示すように、ゲート電極となる導電性材料層153の開口部155内で、カーボンナノチューブ136(図示せず)及び導電性凸部152を露出させる。

【0147】図14(a)～(h)図示の製造方法により製造された図12図示の電界放出型部卸針装置においては、エミッタ115の導電性凸部118(図14(a)～(h)では符号152で指示)は、 $\text{SiO}_2$ 熱酸化絶縁層151の形成により尖鋭化された凹部135を鑄型として形成されるため、その形状を引継いだ、先端部が尖鋭なピラミッド形状となる。導電性凸部118の先端部には、複数のカーボンナノチューブ122(図14では符号136で指示)が、部分的に導電性凸部118に埋設された状態で支持される。また、エミッタ115、即ち導電性凸部118及びカーボンナノチューブ122の周囲には、ゲート電極128が間隔を置いてこれらと対向するようになる。

【0148】図15は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型部卸針装置の先端部を示す拡大概略図である。この実施の形態は、カーボンナノチューブに代え、フラーレン123を導電性凸部118上に配設したことを特徴とする。フラーレン123の構造上の特徴及び調製方法は、前述のフラーレン17と同様である。

【0149】図15図示の構造は図11(a)及び図12図示の電界放出型部卸針装置のいずれにも適用することができる。また、これら適用例の製造方法は、図13(a)～(f)及び図14(a)～(h)図示の製造方法を実質的にそのまま利用することができる。即ち、図13(c)及び図14(a)図示の、凹部135の底部にカーボンナノチューブを配置する工程において、カーボンナノチューブに代えてフラーレン123を配置するという変更を行なうだけでよい。

【0150】図16は本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図である。

【0151】図16図示の表示装置は、図12図示の電界放出型部卸針装置を利用して形成される。図16図示の如く、ゲート電極128を構成する複数のゲートラインが紙面に直角な方向に配列され、カソード配線層116を構成する複数のカソードラインが紙面に平行な方向に配列される。各画素に対応して、複数のエミッタ11

5からなるエミッタ群がカソードライン上に配設される。

【0152】ガラス製の支持基板112と対向するようにガラス製の対向基板172が配設され、両基板112、172間に真空放電空間173が形成される。両基板112、172間の間隔は、周辺のフレーム及びスペーサ174により維持される。支持基板112と対向する対向基板172の面上には、透明な共通電極即ちアノード電極176と、蛍光体層178とが配設される。

【0153】この平板型画像表示装置においては、ゲートラインとカソードラインとを介して各画素におけるゲート電極128とエミッタ115との間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び点滅を選択することができる。即ち、画素の選択は、いわゆるマトリクス駆動により、例えば、ゲートラインを線順次選択して所定の電位を付与するのと同期して、カソードラインに選択信号である所定の電位を付与することにより行なうことができる。

【0154】ある1つのゲートラインとある1つのカソードラインとが選択され、夫々所定の電位が付与された時、そのゲートラインとカソードラインとの交点にあるエミッタ群のみが動作する。エミッタ群より放出された電子は、アノード電極176に印加された電圧により引かれ、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層178に達してこれを発光させる。

【0155】なお、図16図示の表示装置は、図12図示の電界放出型部卸針装置を利用して形成されるが、他の実施の形態、例えばフラーレン123からなるエミッタ115を有する電界放出型部卸針装置を利用した場合でも、同様に表示装置を形成することができる。また、これらの電界放出型部卸針装置を利用して、電力変換装置(例えばパワースイッチング装置のような、表示装置以外の真空マイクロ装置を形成することもできる。

【0156】以上、本発明を添付の図面に示す実施の形態を参照して述べたが、本発明は、その思想の範囲において、図示の実施の形態以外の種々態様で実施することが可能である。

【0157】

【発明の効果】本発明によれば、カーボンナノチューブ或いはフラーレンを用いてエミッタを形成するため、電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率も高い電界放出型部卸針装置及びその製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、高集積化が容易で、生産性に富み、且つ同一形状の尖鋭なエミッタを多数形成可能な電界放出型部卸針装置及びその製造方法を提供することができる。特に、カーボンナノチューブを用いた場合は、エミッタのアスペクト比を高くすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)は本発明の実施の形態に係る電



界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図2】(a)～(c)はカーボンナノチューブ及びフラーレンの詳細を示す図。

【図3】(a)、(b)は本発明の別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図4】(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図5】(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図6】(a)～(d)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図7】(a)、(b)は、夫々、本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図。

【図8】(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図、(d)はその変更例を示す概略断面図。

【図9】(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図、(d)はその変更例を示す概略断面図。

【図10】(a)、(b)は、夫々、本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図。

【図11】(a)、(b)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図とその先端部を示す拡大概略図。

【図12】本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図。

【図13】(a)～(f)は図11(a)図示の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図14】(a)～(h)は図12図示の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【図15】本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置の先端部を示す拡大概略図。

【図16】本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図。

【図17】(a)～(c)は従来の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。

【符号の説明】

12…支持基板

14…エミッタ

16…カーボンチューブ

17…フラーレン

18…グラファイトシート

22…グラファイトシート

26…カーボンナノチューブ層

28…カソード配線層

32…充填層

34…導電性材料層

42…カソード電極(収束部材)

44…合成樹脂層

46…導電性材料層

52…絶縁層

54…ゲート電極

62…絶縁層

72…対向基板

73…真空放電空間

74…スペーサ

76…アノード電極

78…蛍光体層

82…アノード電極

112…支持基板

114…カソード配線層

115…エミッタ

116…導電性材料層

118…導電性凸部

122…カーボンナノチューブ

123…フラーレン

124…充填層

126…絶縁層

128…ゲート電極

131…S1単結晶基板(モールド基板)

135…凹部

136…カーボンナノチューブ

137、138…導電性材料層

141…ガラス基板

151…酸化絶縁膜

153…導電性材料層

154…レジスト層

155…開口部

172…対向基板

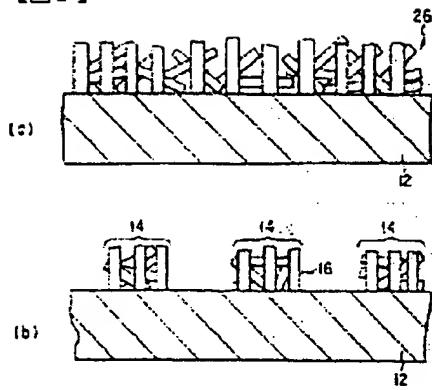
173…真空放電空間

174…スペーサ

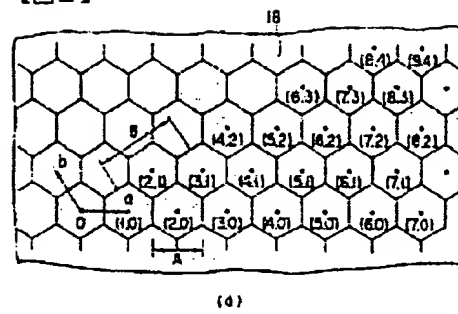
176…アノード電極

178…蛍光体層

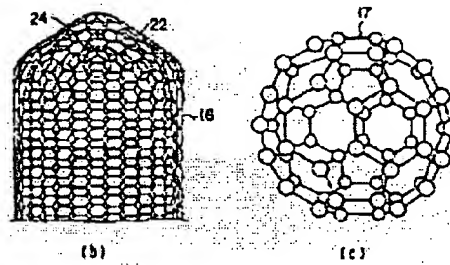
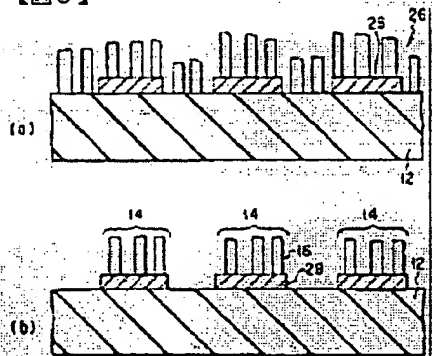
【図1】



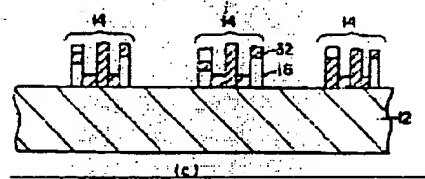
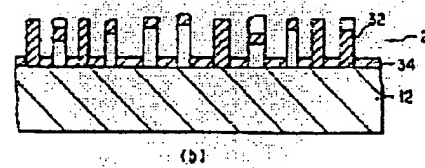
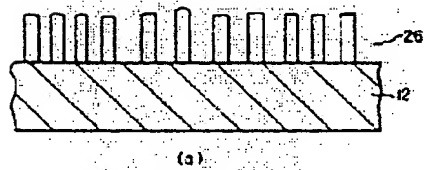
【図2】



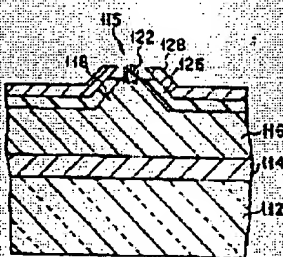
【図3】



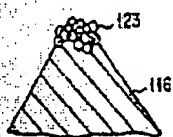
【図4】



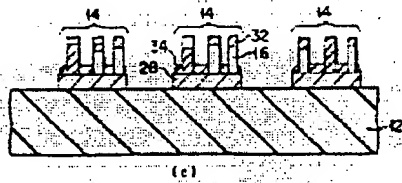
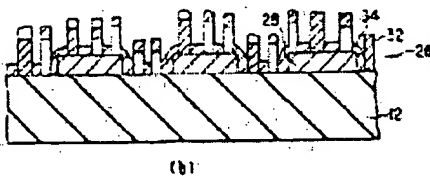
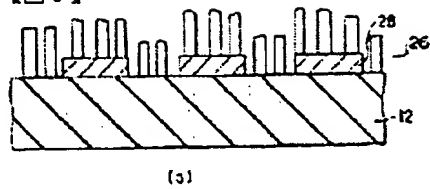
【図12】



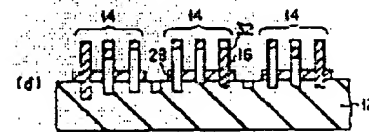
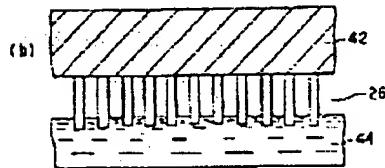
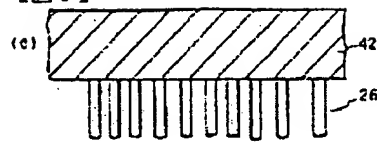
【図15】



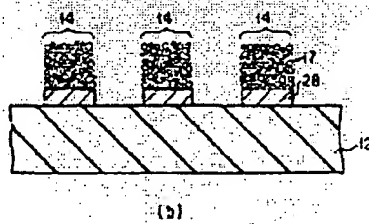
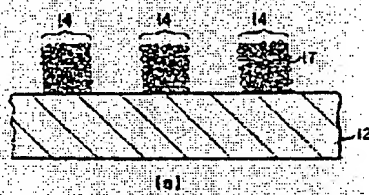
【図5】



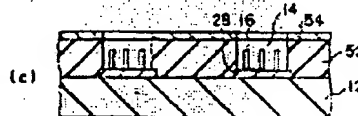
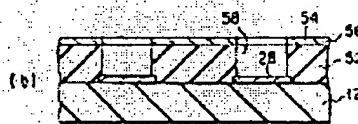
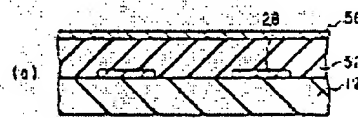
【図6】



【図7】



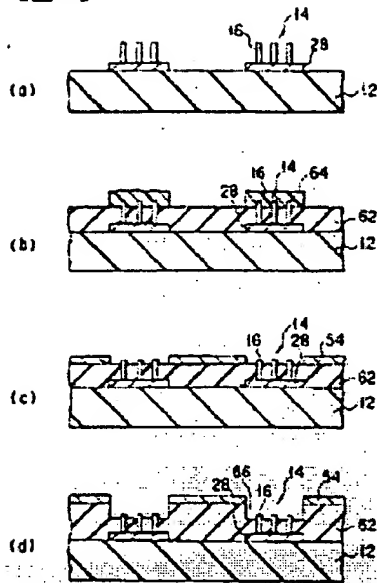
【図8】



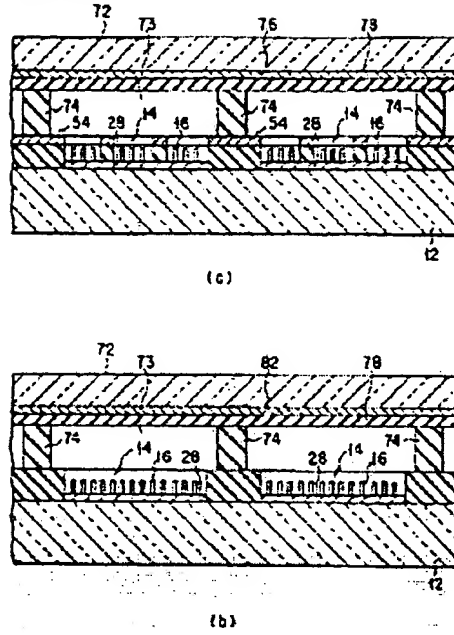
【図17】



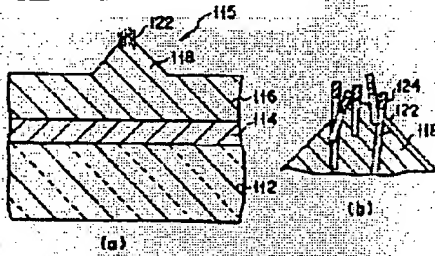
【図9】



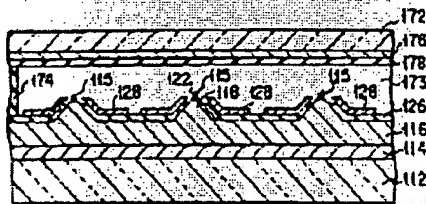
【図10】



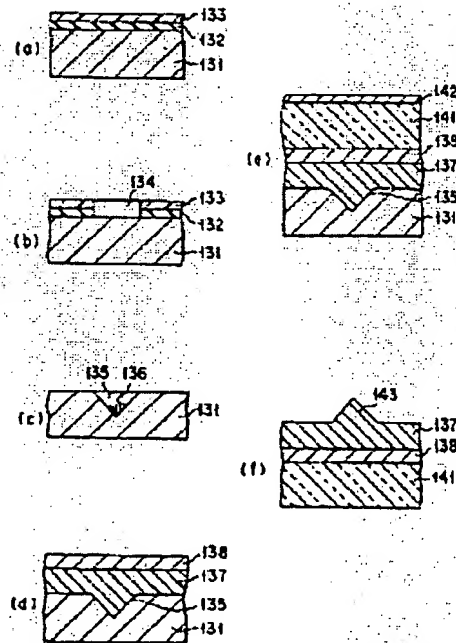
【図11】



【図16】



【図13】



【図14】

